

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-15576

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 9/01	K	7108-4C		
	E	7108-4C		
B 0 1 J 20/22	A	8516-4G		
C 0 7 D 487/22		7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数6(全10頁)

(21)出願番号	特願平3-315315	(71)出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)11月2日	(72)発明者	藤谷 敏彦 茨城県つくば市松代3丁目12番地の1 武 田松代レジデンス501号
(31)優先権主張番号	特願平2-300526	(72)発明者	佐々木 聡 茨城県つくば市大字大砂254番地の7
(32)優先日	平2(1990)11月5日	(72)発明者	橋本 直人 大阪府吹田市津雲台4丁目4番15号
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 森岡 博

(54)【発明の名称】 消臭性組成物、その製造法およびこれを含む消臭性成形体

(57)【要約】

【構成】 本発明は式： $MPc-(COOH)_n$

〔式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1～8の整数を意味する〕で表されるフタロシアニン誘導体またはその塩、あるいはこれらとキトサンとの縮合体と、水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物である。

【効果】 本発明の消臭性組成物は、大気程度の乾燥状態でも高い消臭活性を示す。また、高分子物質に配合または複合されて容易に各種の消臭性成形物に成型することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式： $MPc-(COOH)_n$ 

〔式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1～8の整数を意味する〕で表されるフタロシアニン誘導体またはその塩と水難溶性金属水酸化物とを含有することを特徴とする消臭性組成物。

【請求項2】キトサンと式： $MPc-(COOH)_n$ 

〔式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1～8の整数を意味する〕で表されるフタロシアニン誘導体またはその塩との縮合物であるキトサン-フタロシアニン化合物と水難溶性金属水酸化物とを含有することを特徴とする消臭性組成物。

【請求項3】金属水酸化物がAl、Cu、Fe、Mn、CrおよびNiから選ばれた少なくとも1種の金属の水酸化物である請求項1または2記載の消臭性組成物。

【請求項4】キトサンと式： $MPc-(COOH)_n$ 

〔式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1～8の整数を意味する〕で表されるフタロシアニン誘導体またはその塩との縮合物であるキトサン-フタロシアニン化合物と水難溶性金属水酸化物とを混合し、ついでアルカリで処理することを特徴とする請求項2記載の消臭性組成物の製造法。

【請求項5】請求項1、2または3記載の消臭性組成物を含有する消臭性成形体。

【請求項6】成形体がウレタンフォームである請求項5記載の消臭性成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は消臭性組成物、その製法および該組成物を含む消臭性成形体に関する。本発明の組成物はそれ自身粉末状、シート状、繊維状などの形態で、あるいはマスターバッチ的に他の材料に用いて粉末状、シート状、繊維状、スポンジ状の成形体あるいは膜状物などとして用いられる。また、本発明は近年バイオメテックな消臭剤として用いられているフタロシアニン系消臭剤の改良および活性の向上をはかるものである。

## 【0002】

【従来の技術】フタロシアニン(MPc)は、葉緑体中に含まれているポリフィリン化合物などとも近縁のアザアヌレン化合物であり、その誘導体は顔料として用いられているほか、近年、電子・電気・光機能性分子(化合物)としても注目されており、またその誘導体中には金属錯体触媒として種々の反応に用いられているものがある。なかでも鉄-フタロシアニン誘導体の酸化触媒としての機能に着目しこれを高分子素材化した消臭繊維(化学42巻5号(1987))や消臭性ポリウレタンフォーム(特開昭63-54453号)、金属(鉄)-フタロシアニン誘導体をポリ(2-ビニルピリジン-スチレン)共重合体、あるいはポリウレタンに共有結合させたポリマーなども知られ

ている(H. Shirai et al., J. Polym. Soc., Polym. Lett. Ed., 21, 157(1983); H. Shirai et al., Makromol. Chem., 181, 691(1983)、白井汪芳ら、繊維学会誌、41, 226(1985); 増田直巳ら、日本化学会第58春季年会要旨集(1989))。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らも、既に天然、特に甲殻類の殻に多量に存在するキチンから容易に得られるキトサンにフタロシアニン-(モノあるいは多価)カルボン酸誘導体を縮合させたキトサン-フタロシアニン化合物が優れた成型性、耐水洗性、脱臭能を有することを見だし先に特許出願(特願平2-112182号)を行った。

【0004】しかしながら、従来公知のフタロシアニン担持消臭剤は、いずれも湿潤な状態では高い消臭性を示すものの、通常の大気中の乾燥状態においては活性が不十分であり、活性炭やその他の無機系消臭剤の消臭活性に劣る。

【0005】また、同じ硫黄系の酸性臭気であっても硫化水素に比べメチルメルカプタンに対しては消臭活性がかなり低い。

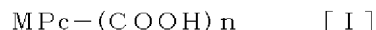
【0006】本発明の目的は、通常の大気程度の乾燥状態でも高い消臭活性を有し、さらに高分子物質に配合または複合して優れた成形性を示す消臭性組成物およびその製造法を提供することにある。

【0007】また、本発明の他の目的は、従来のフタロシアニン誘導体含有の消臭性成形体に比べ、著しく消臭活性に優れた消臭性成形体を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題について鋭意検討を行ったところ、フタロシアニン化合物に水難溶性金属水酸化物を複合または組み合わせることによってこれらの課題を解決できることを知り、更に研究を進めて本発明を完成するに至った。

【0009】本発明は、式：



〔式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1～8の整数を意味する〕で表されるフタロシアニン誘導体またはその塩と水難溶性金属水酸化物とを含有することを特徴とする消臭性組成物およびその製造法を提供するものである。

【0010】また本発明は、キトサンと前記式：



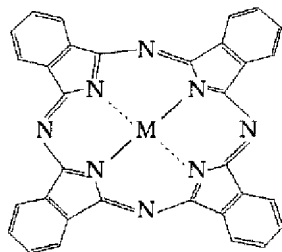
〔式中、Pc、Mおよびnは前記に同じ〕で表されるフタロシアニン誘導体またはその塩との縮合物であるキトサン-フタロシアニン化合物と水難溶性金属水酸化物とを含有することを特徴とする消臭性組成物を提供するものである。

【0011】(a) フタロシアニン誘導体  
本発明組成物の原料の一つであるフタロシアニン-(モ

ノあるいは多価)カルボン酸誘導体は、一般式： $\text{MPc}-(\text{COOH})_n$ で表される。

【0012】前記の式中、MPcはフタロシアニン環(Pc)の中心に水素原子または金属原子Mが結合した下式：

【化1】



のフタロシアニン化合物を意味する。

【0013】金属Mとしては種々のものが用いられてよいが、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、V、Mnなどが好ましく、特にFe、Cuが好ましい。

【0014】 $-(\text{COOH})_n$ はフタロシアニンの4個のベンゼン環に結合したカルボキシル基を示す。

【0015】また、nは1～8であってモノまたは多価カルボン酸の形態のものが適宜用いられ、さらにカルボン酸の塩の形態であってもよい。各ベンゼン環上のカルボキシル基の位置、数は特に限定されず異性体の混合物が使用されてよい。また、結合カルボキシル基の数が異なる化合物の混合物であってもよい。これらのうち、n=4または8のものが、製造が容易で実用的にも有利である。

【0016】該金属-フタロシアニン-(モノ-あるいは多価)カルボン酸誘導体としては、金属-フタロシアニン-モノカルボン酸、金属-フタロシアニン-ジカルボン酸、金属-フタロシアニン-テトラカルボン酸、金属-フタロシアニン-オクタカルボン酸などが挙げられる。

【0017】更に具体的には、鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸、鉄-フタロシアニン-オクタカルボン酸、鉄-フタロシアニン-ジカルボン酸、鉄-フタロシアニン-モノカルボン酸、銅-フタロシアニン-テトラカルボン酸、ニッケル-フタロシアニン-テトラカルボン酸、コバルト-フタロシアニン-テトラカルボン酸、亜鉛-フタロシアニン-テトラカルボン酸、オキシバナジウム-フタロシアニン-テトラカルボン酸、マンガン-フタロシアニン-テトラカルボン酸などが挙げられる。

【0018】なお、前記金属フタロシアニン誘導体はそれ自体公知の化合物であり、公知の方法またはこれと類似の方法により得られる(例えば、H. Shirai, et al., Makromol. Chem., 178, 1889('77)参照)。

【0019】該化合物の塩としては、アルカリ金属(ナトリウム、カリウム等)の塩が挙げられる。

【0020】(b) 金属水酸化物

本発明の消臭性組成物の他方の成分である金属水酸化物は、中性付近で水難溶性であるのが好ましい。具体的には、25℃において、100mlの水に対する溶解量が5mg以下の水難溶性金属水酸化物である。好ましくは、1mg以下、更に好ましくは0.5mg以下の難溶性のものが用いられる。この水難溶性金属水酸化物自体は公知であり、公知の手法によって製造される。

【0021】このような金属水酸化物としては、Al、Cu、Fe、Mn、Cr、Niなどの二価以上の金属の水酸化物が挙げられる。なかでも、Al、Cuの水酸化物が好ましく、比表面積の大きなものが特に好ましい。

【0022】(c) キトサン

本発明組成物のさらに他の原料であるキトサンは直接自然界にて産出されることもあるが、一般には甲殻類の殻、昆虫の外骨格、微生物の細胞壁中に存在するキチンをアルカリあるいは酵素(キチンデアセチラーゼあるいは該酵素を生産する微生物)を用いて加水分解・脱アセチル化するなど公知の方法にて得られる。このようにして得られたキトサンは、粉末、フレーク、繊維状などの形態で市販されている。かかるキトサンは、通常はキチンの完全な脱アセチル体ではなく、若干のN-アセチル基が残存しているとされ、また、特に加水分解においてアルカリを用いた場合は、平均分子量も原料のキチンより小さくなっていると推定されている。

【0023】本発明化合物の原料としては、それらのいわゆるキトサンがいずれも好適に用い得る。もちろん市販されているキトサンであれば、どのようなものも使用可能であり、分子量等によって限定されるものではない。

【0024】また、本発明にて用いられるキトサンとしては目的に応じ親水性基、疎水基などを適宜導入した種々の誘導体を用いてもよい。

【0025】(d) 消臭性組成物の製造

フタロシアニン誘導体またはその塩と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物は、両者を単に混合するだけで得ることができる。

【0026】これら各成分の配合割合は、0.01～10重量%のフタロシアニン誘導体またはその塩および90～99.99重量%の水難溶性金属水酸化物である。好ましくは、0.1～5重量%のフタロシアニン誘導体またはその塩および95～99.9重量%の水難溶性金属水酸化物である。

【0027】また、キトサンとフタロシアニン誘導体またはその塩との縮合物と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物も、該縮合物と水難溶性金属水酸化物とを単に混合することによって得ることができる。また、該縮合物を水難溶性金属水酸化物の製造時に混在させておくことによっても得られる。具体的には、pH3～5の該縮合物酸性水溶液に水溶性金属塩を溶解し、次いで、アルカリによってpH9～11の範囲に調整す

る。ここで得られる沈殿を取り、水洗して乾燥することによって、目的の消臭性組成物が得られる。

【0028】水難溶性金属水酸化物の配合割合は、該縮合物1部に対し、約0.01～約100部の範囲、好ましくは約0.05～約20部の範囲である。この配合量が0.01部より少ないと、金属フタロシアニン化合物の消臭活性の増強度が低くなることがある。また、100部を越えると、金属フタロシアニン化合物の消臭活性の発現が低下することがある。

【0029】本発明の組成物においてフタロシアニン誘導体またはその塩と金属水酸化物は、単に混合されているだけでなく、物理化学的な相互作用を有し、複合体となっている場合を含む。

【0030】(d-1)キトサン-フタロシアニン化合物の調製

キトサン-フタロシアニン化合物を製造するには、キトサンにフタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸成分を反応させる。かかる反応には該カルボン酸の反応性誘導体を用いるのが好ましく、共有結合により誘導体分子をキトサン分子に結合（縮合）させて所望の化合物を得る。

【0031】かかるカルボン酸の反応性誘導体としては、対応するカルボン酸ハロゲン化物、活性エステルなどが挙げられるが、特に酸ハロゲン化物が好ましい。酸ハロゲン化物としては、酸クロリド、酸ブロミド、酸ヨージドなどが挙げられるが、特に酸クロリドが好適である。フタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸から対応するハロゲン化物を得るには、前者をチオニルクロリド、チオニルブロミド、オキシ塩化リン、五塩化リンなどで処理する公知の方法が用いられる（例えば、H. Shirai, et al., Makromol. Chem., 181, 575 (1980) 参照）。

【0032】ついで、このようにして得られたフタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸ハロゲン化物とキトサンとを反応させる。反応は、重量比で、キトサン：フタロシアニン化合物＝15：1～1：1の範囲の原料を用いて行われ、好ましくは8：1～2：1である。

【0033】かかる反応は、溶媒ないし分散剤としての媒質中に行うのが好ましい。このような媒質の具体例としては、ハロゲン化炭化水素（ジクロルメタン、クロロホルム、ジクロルエタンなど）、芳香族炭化水素（トルエン、キシレンなど）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、エステル類（酢酸エチルなど）、低級カルボン酸（酢酸、プロピオン酸、ギ酸など）、アミド類（ホルムアミド、アセタミド、ジメチルホルムアミドなど）、スルホン、スルホキシドなど（ジメチルスルホキシド、スルホランなど）、芳香族第三級アミン類（ピリジン、ピコリン、キノリンなど）、脂肪族あるいは芳香族のニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンなど）、あるいはこれらの混合物が挙げられる。なお、こ

れら媒質中においてキトサンは通常膨潤するか、あるいはほとんど溶解する。

【0034】縮合反応は、適当な塩基ないし脱酸剤などの縮合助剤の存在下に行うのが好ましい。かかる縮合助剤としては、脂肪族第三級アミン類（例えば、トリエチルアミンなど）、芳香族第三級アミン類（例えば、ピリジン、ピコリン、キノリンなど）、4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、DBU、DBNなどの有機塩基、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなどの無機塩類、酢酸ナトリウムなどの塩類などが挙げられる。

【0035】反応温度、反応時間は、用いる原料フタロシアニン誘導体、反応媒質、縮合助剤によっても異なるが、通常約-40～120℃の範囲で行うのが好ましく、より好ましくは、約-10～70℃で行うのがよい。反応時間は約0.5～48時間、好ましくは、約1～20時間である。

【0036】また、別法として、それ自体公知の縮合方法により、脱水縮合剤存在下、フタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸とキトサンとを直接反応させてもよい。

【0037】脱水縮合剤としてはカルボジイミド類、カルボジイミダゾール類あるいはクロロギ酸エステル類と第三級アミン類との組み合わせなどが挙げられるが、カルボジイミド類が好ましい。

【0038】カルボジイミド類としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-*o*-トリルカルボジイミド、ジ-*p*-トリルカルボジイミドおよびジ-第三級ブチルカルボジイミドなどの脂溶性カルボジイミド類も用い得る。

【0039】しかしながら、反応後生成する対応尿素誘導体が水洗により容易に除去でき、また、若干量の水分の存在下にも用い得る点で、1-エチルー3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド、1-エチルー3-（3-ジエチルアミノ）カルボジイミドあるいは1-シクロヘキシル-3-（2-モルホリノエチル）カルボジイミドなどのいわゆる水溶性カルボジイミド類が有利に用いられる。

【0040】前記脱水縮合剤の使用量は、適宜調整されてよいが、例えばカルボジイミド類の場合は、フタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸に対し、1～100モル当量、好ましくは約1～50モル当量用いるのがよい。

【0041】該カルボジイミドを用いる縮合反応は、溶媒ないし分散剤としての媒質中に行うのが好ましい。溶媒ないし分散剤としては、前記フタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸ハロゲン化物とキトサンとの反応に用いられる溶媒ないし分散剤が好ましい。

【0042】また、該縮合反応は、適当な塩基触媒、た

たとえば4-ジメチルアミノピリジンないし4-ピロリジノピリジンなどを添加することによりさらに効率よく行うことができる。

【0043】反応温度は通常約 $-10\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うのが好ましく、より好ましくは、約 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ で行うのがよく、反応時間は約0.5～48時間、好ましくは約1～24時間である。

【0044】反応終了後、不溶物を濾過、遠心分離などの常法により取り出し、有機溶剤、アルカリ液、水などで洗滌して反応媒質、未反応フタロシアニン誘導体、およびアルカリ液中に容易に溶離されてくるフタロシアニン誘導体を除き、乾燥することにより、キトサン-フタロシアニン化合物を得ることができる。これは本件の原料として次工程において金属水酸化物との複合用にも用いられる。また、上記縮合反応後の反応液から単に溶媒を溜去して得られる粗反応生成物を直接同様の原料として用いてもよい。

【0045】得られたキトサン-フタロシアニン化合物中のキトサン：フタロシアニン化合物の比は100：1～1：1、好ましくは、50：1～5：1、更に好ましくは25：1～5：1である。

【0046】(d-2)キトサン-フタロシアニン化合物と水難溶性金属水酸化物とを配合した消臭性組成物キトサン-フタロシアニン化合物と水難溶性金属水酸化物とから消臭性組成物を調製するには、前者の希有機酸水溶液に金属水酸化物の懸濁液を加えてよく混合した後、キトサンやキトサン-フタロシアニンの成形法に準じ、希アルカリで処理し、生成物を洗浄後適宜乾燥し、粉末状、シート状ないしフィルム状、繊維状、不織布などに成形することができる。

【0047】さらに、他の天然あるいは非天然高分子、または活性炭や適当な無機材料と混合したり、あるいは高分子合成原料の1成分として用いて成形するなどの方法によりそれら材料との複合材料とすることもできる。

【0048】かくして得られる生成物の物性は前記した混合比率の範囲のなかでも、混合比により異なる。混合比がキトサン-フタロシアニン化合物1部に対し金属水酸化物が約0.01～2部では、キトサン化合物としての物性が優位であって、例えば、糸状物やフィルム状物に成形できる。

【0049】これに対して混合比がキトサン-フタロシアニン化合物1部に対し、金属水酸化物が約2～100部では、金属水酸化物の物性が優位となり、粒状ないし粉末になりやすく、微粉状に破碎することができ、捺染用や他のポリマーと複合するための消臭マスターバッチとして使用に適する。

【0050】(e)消臭性成形体

消臭剤あるいは消臭性成形体が高い消臭性を示すには、その活性自体の高いことは当然であるが、さらに消臭剤が臭気ガスと充分な接触面積を有することが必要であ

る。また、実用面からは成形体の用途に応じて強度、加工性が求められる。

【0051】本発明の消臭性組成物および該組成物を配合した消臭性成形体としては、該消臭性組成物を配合した繊維、シート、綿糸やその他天然繊維、活性炭などへの添着体、抄紙体、および該消臭性組成物を構成成分とするウレタンフォームなどが好適である。

【0052】フタロシアニン誘導体またはその塩と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物を含有する消臭性成形体には、その成形体によっても異なるが、一般に成形体に対して、該組成物5～95重量%、好ましくは5～80重量%が含有されていればよい。

【0053】この成形体は、適当なバインダー(PVA、スターチ、カードラン等)を用い、通常の粉体の成形法によって、顆粒やペレットなどとして得られる。

【0054】該消臭性組成物からなる繊維、シートなどの成形体の調製には、上記のごとく、キトサン-フタロシアニン化合物1部に対し、金属水酸化物が約0.01～2部の組成のものを用いることが好ましい。

【0055】このようなキトサンとフタロシアニン誘導体またはその塩との縮合物と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物を含む成形体においては、その成形体によっても異なるが、一般に、該消臭性組成物が成形体に対して、5～70重量%、好ましくは5～60重量%の範囲で含まれていればよい。

【0056】消臭性組成物を希酸水溶液、特に希有機酸水溶液(例えば希酢酸水溶液、希ギ酸水溶液、希プロピオン酸水溶液など)によく分散し、ついでこれをキトサンの成形法に準じて希アルカリ固定液中(例えば0.5～10%水酸化ナトリウム水溶液)で粒状、糸状などに固定する。あるいは、空気中で、例えば、シート状に成形し、乾燥して凝固させた後、アルカリ水溶液で処理することにより固定してもよい。ついで固定した含水ゲルを適宜乾燥すると、該消臭性組成物の繊維、シートなどが得られる。

【0057】なお、通常、含水ゲルを風乾すると成形体の著しい収縮がみられ、それに伴い細孔表面積がほとんどなくなる。このため凍結乾燥などにより細孔を維持しつつ乾燥した場合に比べ、消臭活性も著しく減少する。しかし、本発明の消臭性組成物では、風乾によって得た繊維や糸もかなりの活性を維持し実用上優れた効果を有する。

【0058】本発明の消臭性組成物は、活性炭や活性炭素繊維、セピオライト、バリゴルスカイト、ゼオライト、シリカゲル、活性白土、アルミナ、パーミキュライト、ケイソウ土、合成アルミノシリケート(ミズカナイト(商標名、水澤化学工業(株)製)、ミズカライフ(商標名、水澤化学工業(株)製))などの多孔質担体、または繊維(天然、合成)と複合、あるいは混合することもできる。かかる処理は、上記繊維状成形体の形態、あるい

は粉末の形態のいずれでも行うことができる。

【0059】例えば、綿、セルロースとは強い親和性を有する。特に、セルロースに対しては、セルロース1重量部に対して消臭性組成物の約1.5重量部以下を混合し抄紙して消臭紙を製造することができる。好ましくは、0.05～1重量部の該組成物を使用する。

【0060】このようにして得られた消臭紙は、硫化水素やメルカプタン類の臭気に対し、優れた消臭能を示す。

【0061】また、本発明の組成物を、例えば、前記の合成アルミノシリケート（ミズカナイト(商標名)やミズカライフ(商標名)）と複合した場合は、硫化水素やメルカプタン類による臭気に対する消臭活性を損なうことなく、さらにアンモニアなどの塩基性臭気に対する消臭能をも保有する広範囲の臭気に有効な広域消臭剤が得られる。

【0062】この場合、1重量部の合成アルミノシリケートのような多孔質担体に対して、消臭組成物0.05～2重量部、好ましくは0.1～1重量部の割合で配合される。

【0063】また、本発明の消臭性組成物は、反応性基を有する消臭マスターバッチとして、他の高分子材料の合成、成形の際に添加してもよい。

【0064】該組成物は他の高分子材料、特に反応性基を有し縮合反応などを行うことのできる材料と複合して、成形体に消臭性を付与する。特に、本発明の消臭性組成物を配合したウレタンフォームは優れた消臭性を示す。このように本発明にて用いられるウレタンフォームとしては、通常、市販のものがいずれも使用可能であり、特に限定されるものではない。

【0065】ウレタンフォームは、一般にポリオールとポリイソシアネート、さらに必要に応じて鎖延長剤としてポリアミンを用い、触媒の存在下に縮合反応を行い、同時に発泡、硬化させて製造される。このとき金属水酸化物は、触媒毒または縮合の阻害剤となるものと推定され、しばしば発泡を抑制しフォーム状のポリウレタンが得られない場合が多い。

【0066】しかしながら、例えばキトサン-フタロシアン化合物1部と、水酸化アルミニウム4部とからなる本発明の消臭性組成物を水酸化アルミニウムの含量が5～10重量%になるようウレタンフォーム中に配合しても、ウレタンフォームの形成にはなんら問題はなく、高い消臭性を有する優れたウレタンフォームが得られる。

【0067】すなわち、フタロシアン誘導体を含むウレタンフォーム-水難溶性金属水酸化物からなる本発明の成形体においては、本発明消臭性組成物の水難溶性金属水酸化物の量によって、ウレタンフォームへの本発明消臭性組成物の配合を決定すればよい。すなわち、ウレタンフォーム全体に対して、3～10重量%、好ま

しくは3～7重量%の水難溶性金属水酸化物量となる該消臭性組成物を配合する。

【0068】その製造に当たっては、ジオール類ないしポリオール類、ジ-ないしポリイソシアネート類およびシアミン類（鎖延長剤）、イソシアネート縮合触媒ないし発泡触媒などを公知の方法により反応させてウレタンフォームを製造する際に、式〔I〕のフタロシアン誘導体および金属水酸化物を添加して反応を行う。

【0069】反応は上記各成分を室温で混合するだけで充分であるが、反応を完結させ生成した樹脂を硬化させるため通常反応の後期において約50～80℃に暫時加熱するのがよい。

【0070】添加した金属水酸化物の一部は、得られた樹脂の空泡内に閉じ込められ、また残りは樹脂を構成する官能基と配位結合して存在しているものと考えられる。金属水酸化物の添加量は、ウレタンフォームの形成を阻害しない限り特に制限はない。

【0071】反応後、生成したウレタンフォームを水洗ないし希アルカリまたは希酸で洗浄して過剰の試薬、残存触媒、オリゴマーなどを速やかに除去した後、適宜乾燥することにより目的物を得る。

【0072】かくして得られたフタロシアン誘導体含有ウレタンフォーム-金属水酸化物は、悪臭規制物質である硫化水素のみならずメルカプタン類に対しても通常の大気条件下で脱臭能を有し、単独でまた、他の脱臭剤と組み合わせて脱臭材として用いることができる。

【0073】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0074】〔実施例1〕キトサン4.0gを240mlのピリジンに分散し、これに鉄-フタロシアン-テトラカルボン酸798mgを溶かした。この調製液にN-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(WSC)1236mgおよび4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)784mgを添加して一夜室温で攪拌し、ついで80℃の油浴中にて同温度で1時間20分加熱した。ピリジンを減圧溜去して粗キトサン-フタロシアン化合物6.175gを得た。

【0075】ついでこの化合物386mg（原料キトサン250mg相当分）を5%酢酸水溶液10mlと水30mlからなる混液に懸濁した。ついで、この懸濁液に水酸化アルミニウム125mgを水10mlに懸濁した液を加え、室温で2～3時間攪き混ぜた。得られた粘稠な分散液を300mlの5%水酸化ナトリウム水溶液にはげしく攪拌しつつ加え、加え終わってのち1晩室温に放置した後ふるいでろ取し、水洗後凍結乾燥して134mgのキトサン-フタロシアンと水酸化アルミニウムとの複合物を青色の固体として得た。

【0076】〔実施例2～11〕実施例1にて調製したキトサン-フタロシアン化合物各々386mg（原料

キトサン250mg相当)を5%酢酸水溶液10mlと水30mlからなる混液に懸濁した。ついでこの懸濁液に対し、後記第1表に示す金属水酸化物各125mgを水10mlに懸濁した液を加え、室温で2～3時間掻き混ぜた。得られた粘稠な分散液を300mlの5%水酸化ナトリウム水溶液にはげしく攪拌しつつ加え、加え終

わってのち1晩室温に放置した後ふるいでろ取し、水洗後凍結乾燥してキトサン-フタロシアニン化合物と各金属水酸化物との複合物を着色した固体として得た。結果を表1に示す。

【0077】

表 1

実施例No.	金属水酸化物	収量 (mg)	色
2	Zr (OH) <sub>4</sub>	182	淡緑
3	Zn (OH) <sub>2</sub>	161	〃
4	Ni (OH) <sub>2</sub>	284	濃緑
5	Mn (OH) <sub>2</sub>	301	褐緑
6	Cu (OH) <sub>2</sub>	227	紫青
7	Cr (OH) <sub>6</sub>	228	青灰
8	Fe (OH) <sub>2</sub>	230	緑灰
9	Fe (OH) <sub>3</sub>	282	〃
10	Sn (OH) <sub>2</sub>	193	青緑
11	Sn (OH) <sub>4</sub>	247	緑白

【0078】[実施例12～15] 実施例1にて得られたキトサン-フタロシアニン化合物386mg(原料キトサン250mg相当)を5mlの5%酢酸と15mlの水からなる混液に分散した。この調製液に、水7mlに対し後記表2に記載の量の水酸化アルミニウムを加えた懸濁液を添加し、2～3時間攪拌後実施例1と同様に

処理してそれぞれキトサン-フタロシアニン-水酸化アルミニウム複合物を得た。またそれぞれの複合物中のアルミニウムの含量を原子吸光スペクトルにより測定した結果も合わせ示す。

【0079】

表 2

実施例No.	水酸化アルミニウム 添加量(mg)	Al	
		収量(mg)	含量(%)
12	2.9	213	0.4
13	5.8	219	0.8
14	11.6	220	1.6
15	125	291	10.0

【0080】[実施例16～22] 実施例1に準じ、キトサン50.0gから粗キトサン-鉄フタロシアニンテトラカルボン酸80.81gを得た。得られたフタロシアニン誘導体404mg(キトサン250mg相当)を5%酢酸水溶液10mlおよび水10mlからなる液に懸濁し、後記表3に記載の量の水酸化アルミニウムを水1

0mlに懸濁した液を加え、室温で数時間かきまぜた。得られた粘稠分散液を1%水酸化ナトリウム水溶液500mlに激しく攪拌しながら加え、生成した沈澱をろ取し、水洗後、凍結乾燥してキトサン-フタロシアニン-水酸化アルミニウム複合物を得た。

【0081】

表 3

実施例No.	水酸化アルミニウム 添加量(mg)	収量(mg)	Al*	Fe**
			含量(%)	含量(%)
16	250	450	15	0.13
17	500	610	20	0.10

18	750	760	24	0.09
19	1000	930	26	0.13
20	1500	1300	31	0.07
21	2000	1840	31	0.04
22	3000	2560	32	0.04

\*、\*\*：原子吸光スペクトル法により測定。

【0082】〔実施例23〕実施例16で得た粗キトサン-鉄フタロシアニン-テトラカルボン酸化合物404mg（原料キトサン250mg相当）を10.5mgの5%酢酸水溶液と10mlの水からなる混合液に分散させた。この分散液に水酸化アルミニウム500mgを水5mlに分散させた液を攪拌下に加え、30分攪拌し、ついでさらにミズカナイト（水澤化学工業（株）製）500mgを水5mlに分散させた液を攪拌下に加えて2～3時間攪拌後実施例1におけると同様に処理してキトサン-鉄フタロシアニン-水酸化アルミニウム-ミズカナイト複合物を得た。

【0083】〔実施例24〕実施例23に準じ、ただしミズカナイトの代わりにミズカライフ（水澤化学工業（株）製）500mgを用いて調製操作を行い、キトサン-鉄フタロシアニン-水酸化アルミニウム-ミズカライフ複合物を得た。

【0084】〔実施例25〕実施例1に準じ、キトサン73.0g、鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸14.9g、WSC22.6g、DMAP14.3gを1500mlのピリジン中室温で一夜かきまぜた後80℃に1時間加熱し、ついで溶媒を溜去して120.74gの粗製キトサン-鉄・フタロシアニンを得た。このもの4.8g（キトサン3g相当）を25mlの水と30mlの5%酢酸水溶液に溶解し、水酸化アルミニウム3gを25mlの水に懸濁した液を加え、室温で一夜かきまぜ、得られた粘稠液を100メッシュのふるいで篩過したのち、5%水酸化ナトリウム水溶液とメタノール（10：3（v/v））の固定液中にφ0.2～0.3mm、85穴のノズルから押し出し、軽く引っ張りながら、2mの固定液中をくぐらせた後巻取り、水洗後軽い荷重下に風乾してキトサン-鉄・フタロシアニン-水酸化アルミニウム複合物の糸（φ20～30μm）を得た。

【0085】〔実施例26〕実施例19に準じて調製したキトサン-鉄・フタロシアニン-水酸化アルミニウム複合物の微粉末1gをパルプ分散液（パルプ1gを含む）

100mlに加え、攪拌してよく分散させた。これを抄紙具を用いて製紙し、キトサン-鉄・フタロシアニン-水酸化アルミニウム複合物を含有する紙を得た。

【0086】〔実施例27および28〕ポリエーテルポリオール（アクトコール79-56；武田薬品工業（株）製）20g、シリコン油（B-8017）0.3g、2.2%トリエチレンジアミン水溶液0.92gを混ぜ合わせ、これに実施例26で用いたと同一ロットの微粉状キトサン-鉄・フタロシアニン-水酸化アルミニウム複合物、各々1.7g（実施例27）および3.3g（実施例28）を加え、攪拌してよく分散させた。ついでスタノクト（オクタン酸スズ）を5～7滴加えてかきまぜ、これにトリレンジイソシアネート（TDI）11.5gをすばやく加えて強く攪拌した。発泡してきたところで攪拌をとめ、静置し、発泡が終ってから乾燥機に入れ、80℃10分間加熱した。放冷後水洗し、減圧乾燥してキトサン-鉄・フタロシアニン-水酸化アルミニウム複合物を含有するウレタンフォームを得た。

【0087】〔脱臭試験例-1〕内容積約925mlのマヨネーズ瓶に実施例1～22で得たキトサン-フタロシアニン-金属水酸化物各40mgを入れた。ゴム製のガス注入口を付けた樹脂製の中蓋をし、蓋の周囲を封じ、その上からねじ蓋（ガス注入口の当たる部分をくりぬいてある）を閉めた。ついで、測定対象ガス（硫化水素またはメチルメルカプタン）をマヨネーズ瓶中のガス濃度がほぼ100ppmになるように注射器により注入し、以後室温に放置した。瓶内のガス濃度を経時的にガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製GC装置を使用）により測定した。1試験期間は10日間（240時間）とし、その間、瓶の中のガスが完全に消費された場合には、再びほぼ100ppmになる量のガスを補給しつつ行い、各試料の処理し得るガスの総量を求めた。表4に結果を示す。

【0088】

表 4

	測定対象ガス	試験時間(時)	総吸収量 (mg/g試料)
実施例			
1	硫化水素	240	29.3
2	〃	〃	7.0
3	〃	〃	7.4



4	〃	〃	15.7
5	〃	〃	34.4
6	〃	〃	25.3
7	〃	〃	22.7
8	〃	〃	17.7
9	〃	〃	34.8
10	〃	〃	9.8
11	〃	〃	9.0
12	〃	〃	7.9
13	〃	〃	8.1
14	〃	〃	12.5
16	メチルメル カプタン	〃	21.9
17	〃	〃	15.7
18	〃	〃	18.4
19	〃	〃	24.3
20	〃	〃	14.6
21	〃	〃	11.4
22	〃	〃	6.1
<hr/>			
比較例			
1 <sup>1)</sup>	硫化水素 メチルメル カプタン	〃	3.6 〃 〜0
2 <sup>2)</sup>	硫化水素 メチルメル カプタン	〃	6.6 〃 〜0
3 <sup>3)</sup>	硫化水素	〃	0.3
4 <sup>4)</sup>	〃	〃	6.4

1) (A1(OH)<sub>3</sub>)

【0089】[実施例29〜31]約500ml容の紙

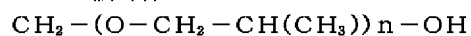
2) (キトサン/A1(OH)<sub>3</sub>)

コップ内にポリエーテルポリオール(アクトコール79

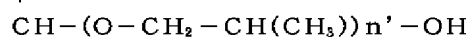
3) 市販品: フタロシアニン誘導体含浸レーヨン繊維

-56; 武田薬品工業(株)製)(式IIIの化合物)、

4) 市販品: 消臭用フタロシアニン誘導体

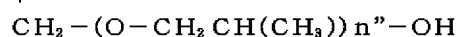


|



[III]

|



20g、鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸163mg、後記所定量の水酸化アルミニウム(水沢化学製)、シリコンオイル0.2g、トリエチレンジアミン水和物(以下TEDと略記する)、0.92g、オクタン酸スズ、3〜5滴を仕込み混合した。これに室温でトリレンジイソシアネート(以下TDIと略記する)1

1.5gを添加して激しくかきまぜた後、発泡が1段落するまで室温に放置し、ついで80℃に10分間加温して硬化させた。生成物を水洗した後真空乾燥して消臭性ウレタンフォームを得た。

【0090】

---

実施例No.      水酸化アルミニウム添加量 (mg)

---

29	125
30	250

31

500

【0091】〔比較例1〕約500ml容の紙コップ中でポリエーテルポリオール（アクトコール79-56；武田薬品工業(株)製）20g、シリコンオイル0.2g、TED 0.92g、オクタン酸スズ3～5滴、鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸325mgを仕込み混合した。これに室温でTDI 11.5gを加え、激しくかきまぜた後、発泡がおさまるまで室温に放置した。ついで80℃に10分間加熱して硬化させた。生成物を水洗した後、真空乾燥して鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸を含有するウレタンフォームを得た。

【0092】〔比較例2〕比較例1と同様にして、ただし鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸を加えること

表 5

サンプル	処理された硫化水素の総量 (mg/g 試料)
実施例 29	0.33
” 30	0.32
” 31	0.43
比較例 1	0.19
” 2	0.12

【0096】

表 6

サンプル	処理されたメチルメルカプタンの総量 (mg/g 試料)
実施例 30	0.47
” 31	0.60
比較例 1	～0.0
” 3	0.07

【0097】

【発明の効果】本発明の消臭性組成物は、通常の大気中程度の湿潤状態でも高い消臭活性を有すると共に高分子物質に配合または複合して優れた成形性を示す。また、本発明の消臭性成形体は、従来のフタロシアニン誘導体含有の消臭性成形体に比べ、著しく消臭活性に優れてお

なく反応させウレタンフォームを得た。

【0093】〔比較例3〕比較例1と同様にして、ただし鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸は加えず、その代わりに水酸化アルミニウム(水沢化学製)、250mgを添加して反応させ、水酸化アルミニウムを含有するウレタンフォームを得た。

【0094】〔脱臭試験例-2〕実施例29～31および比較例1～3にて得られた消臭性ウレタンフォーム各762mgを用いて前記〔脱臭試験例-1〕と同様にして脱臭試験を行った。各試料の処理し得るガスの総量を測定した結果を表5および表6に示す。

【0095】

り、例えば悪臭規制物質である硫化水素やメルカプタン類のほか、イソ吉草酸などに対しても優れた消臭能を有し、単独で消臭材、消臭織物、消臭シート、消臭フェルト、消臭ウレタンフォームなどとして、また他の消臭材料と複合した消臭材として用いることができる。